

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月25日

出願番号
Application Number: 特願2003-201706
[ST. 10/C]: [JP 2003-201706]

出願人
Applicant(s): 宇部興産株式会社

2003年10月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

出証番号 出証特2003-3083359

【書類名】 特許願

【整理番号】 MSP0307-03

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05K 3/38

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 勝木 省三

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 下川 裕人

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 広幅銅張り積層基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 薄膜成膜法を用いて金属薄膜を形成した 540mm 幅以上のポリイミドフィルムに、縦型に搬送するめっき法を用いてめっきを行うことで、めっき層の表面における直径 $15\mu\text{m}$ 以上の異常突起数が $0\sim 200$ 個/ mm^2 であり、幅方向での銅の膜厚分布 $\pm 10\%$ 以内の領域が全幅の 80% 以上の電気銅めっき層を有する銅張り積層基板。

【請求項 2】 電気めっき層が、初期剥離強度が 1kgf/cm 以上、 150°C で 24 時間加熱後の剥離強度が 0.6kgf/cm 以上である請求項 1 に記載の銅張り積層基板。

【請求項 3】 ポリイミドフィルムが、ポリイミドフィルムの少なくとも片面を減圧放電処理して網目構造の凸部を有する凹凸形状を形成したものである請求項 1 に記載の銅張り積層基板。

【請求項 4】 ポリイミドフィルムが、ビフェニルテトラカルボン酸成分およびパラフェニレンジアミンを必須成分として含むものである請求項 1 に記載の銅張り積層基板。

【請求項 5】 ポリイミドフィルムが、中心層としての高耐熱性の芳香族ポリイミド層および表面層としての主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層からなる多層ポリイミドフィルムである請求項 1 に記載の銅張り積層基板。

【請求項 6】 電気銅めっき層が、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に設けた少なくとも 2 層の金属蒸着層の上に銅めっきして形成したものであり、全金属層の厚みが $1\sim 20\mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の銅張り積層基板。

【請求項 7】 減圧放電処理が、真空プラズマ放電処理である請求項 3 に記載の銅張り積層基板。

【請求項 8】 ポリイミドフィルムの他の面に熱伝導性を改良するための金属蒸着層あるいはセラミック蒸着層を有する請求項 1～7 記載のいずれかに記載の銅張り積層基板。

【請求項 9】 電気銅めっき層が、ポリイミドフィルムの両面にある請求項 1 に記

載の銅張り積層基板。

【請求項10】さらに、PCT処理（121℃、2気圧、湿度100%の雰囲気
で168時間処理）後の剥離強度が0.6kgf/cm以上である請求項1に記載
の銅張り積層基板。

【請求項11】異常突起数が0～50個/mm²である請求項1～10のいずれ
かに記載の銅張り積層基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明は幅広の銅張り積層基板に関し、さらに詳しくは熱硬化性や熱可塑性
の耐熱性接着剤等をまったく使用しないで銅めっき膜を形成した表面状態が良好
で540mm以上の幅を有する幅広の銅張り積層基板に関するものである。

この発明の銅張り積層基板は、TAB基板、フレキシブル印刷回路基板（FPC）
に有用である。

【0002】

【従来の技術】

従来、TABテープやフレキシブル印刷回路基板は、ポリイミドフィルムを熱
硬化性の接着剤あるいは熱可塑性の接着剤で銅箔と張合わせた複合材料が一般的
である。しかし、使用できる接着剤の耐熱性が200℃以下であり、ハンダ工程
等で高温にさらされる場合は使用できなかつたり、電気特性がポリイミドフィル
ムに比べ満足できないという問題があり、銅箔とポリイミドフィルムとの張合わ
せ複合材料としてはより耐熱性のあるものが期待されていた。また、この場合、
銅箔の厚さに制限があり、薄い複合材料を製造できないという問題がある。すな
わち、エッチングでファインパターンの回路を形成することが困難となり、微細
な配線パターンが必要である用途に適用できなくなる。

【0003】

その対策として接着剤を使用しないで、ポリイミドフィルム支持体に銅層が形
成されている「無接着剤型の複合材料」が提案されている。

しかし、ポリイミドフィルムは接着性が低いため、銅層を形成するポリイミド

フィルムの接着性を改善するために種々の試みがなされている。例えば、デスミア処理やアルカリ処理等の湿式処理が挙げられるが、湿式処理後の洗浄を十分に行う必要があり金属薄膜を形成する前に十分な乾燥が必要なため、工程上不利である。また、表面改質処理としてプラズマ放電処理やコロナ放電処理等が知られているが、金属薄膜に対する十分な密着力は得られない。

【0004】

このため、ポリイミドフィルムとして共重合ポリイミドフィルムあるいは多層ポリイミドフィルムを使用し、放電処理した処理面にスパッタリング装置で2種の金属を蒸着し、その金属蒸着面に銅めっきして、銅とポリイミドフィルムとの剥離強度が大きい銅張り基板が提案された。

【0005】

例えば、ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとから得られるポリイミド(PMDA系ポリイミド)を上記ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とpフェニレンジアミンとから得られるポリイミドフィルムの表面に塗布、加熱した後、PMDA系ポリイミド層の中間層を形成し、その上に金属蒸着層や金属めっき層を設けた銅張り基板(特許文献1、特許文献2)が提案されている。

【0006】

また、ピロメリット酸二無水物と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを併用した共重合ポリイミドフィルムをグロー放電プラズマ処理により処理して金属蒸着層を設け、その上に電気めっき法で厚膜の銅層を積層して得られる銅張り基板が知られている。

【0007】

【特許文献1】

特開平6-124978号公報

【特許文献2】

特開平6-124978号公報

【0008】

しかし、従来の技術を用いて長尺の蒸着金属薄膜付きポリイミドフィルム上に

めっきを行って得られる銅張り基板では、異常突起が大きくなつて多く、微細な配線パターンが困難で後加工工程で不具合が発生する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の目的は、耐熱性接着剤等を全く使用することなく銅めっき膜が形成されており、微細な配線パターンが可能で後加工工程で不具合が発生することが少なく量産性に優れた銅張り積層基板を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この発明者は、長尺の銅張り積層基板において前記の不具合が銅めっきのさいにめっき液中に存在する未溶解もしくは液中にて析出した銅金属粒子がフィルム上に付着し、異常突起が大きくなりしかも多数生じることを見出し、さらに研究した結果、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、薄膜成膜法を用いて金属薄膜を形成した540mm幅以上のポリイミドフィルムに、縦型に搬送するめっき法を用いてめっきを行うことで、めっき層の表面における直径15 μ m以上の異常突起数が0～200個/mm²であり、幅方向で膜厚分布 $\pm 10\%$ 以内の領域が全幅の80%以上の電気銅めっき層を有する銅張り積層基板に関する。

【0011】

この明細書において、対物レンズ10倍 \times 10＝100倍の100倍の光学顕微鏡写真にて、異常突起個数は1mm口の範囲を観察し、直径が15 μ m以上の異常突起の個数を観察して、 $n=5$ の平均値にて、1mm²単位の異常突起個数とした。

また、この明細書において、幅方向での銅の膜厚分布 $\pm 10\%$ 以内の領域が全幅の80%以上とは、設定銅膜厚みに対する幅方向での銅の膜厚分布が $\pm 10\%$ 以内の領域が全幅の80%以上であることを示す。

さらに、この明細書において、処理面に網目構造の凸部を有する凹凸形状を有しとは、処理面の少なくとも(0.1～90%)一部の連続した凸部を形成しており網目構造であることを意味する。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

- 1) 電気めっき層が、初期剥離強度が 1 kg f / cm 以上、 150°C で 24 時間加熱後の剥離強度が 0.6 kg f / cm 以上である上記の銅張り積層基板。
- 2) ポリイミドフィルムが、ポリイミドフィルムの少なくとも片面を減圧放電処理して網目構造の凸部を有する凹凸形状を形成したものである上記の銅張り積層基板。
- 3) ポリイミドフィルムが、ビフェニルテトラカルボン酸成分およびパラフェニレンジアミンを必須成分として含むものである上記の銅張り積層基板。

【0013】

- 4) ポリイミドフィルムが、中心層としての高耐熱性の芳香族ポリイミド層および表面層としての主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層からなる多層ポリイミドフィルムである上記の銅張り積層基板。
- 5) 電気銅めっき層が、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に設けた少なくとも 2 層の金属蒸着層の上に銅めっきして形成したものであり、全金属層の厚みが $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である上記の銅張り積層基板。
- 6) 減圧放電処理が、真空プラズマ放電処理である上記の銅張り積層基板。

【0014】

- 7) ポリイミドフィルムの他の面に熱伝導性を改良するための金属蒸着層あるいはセラミック蒸着層を有する上記の銅張り積層基板。
- 8) 電気銅めっき層が、ポリイミドフィルムの両面にある上記の銅張り積層基板。
- 9) さらに、PCT 処理 (121°C 、2 気圧、湿度 100% の雰囲気中で 168 時間処理) 後の剥離強度が 0.6 kg f / cm 以上である上記の銅張り積層基板。
- 10) 異常突起数が $0 \sim 50 \text{ 個 / mm}^2$ である上記のいずれかに記載の銅張り積層基板。

【0015】

以下、この発明について、図面も参考にして、詳しく説明する。

図1は、この発明の一例である実施例1で得られた銅張り積層基板の表面を示す顕微鏡写真であり、図2はフィルムを縦に配置して電気めっきした比較例1で得られた銅張り積層基板の表面を示す顕微鏡写真である。

また、図3は、実施例1で得られた銅張り積層基板の任意の幅方向におけるめっき膜厚分布図である。

【0016】

この発明の銅張り積層基板は、好適には薄膜成膜法を用いて薄膜を形成した540mm幅以上のポリイミドフィルムを、地面に垂直に（従って縦に）維持しながら電気めっき液中を搬送し、さらにめっき中のフィルムの揺らぎを防ぐ支持体を設置し、銅めっき膜の製膜条件を最適化して少なくとも片面を銅めっきすることによって、銅めっき膜の特性を変えずに異常突起を低減し、均一な膜厚部分が幅方向で80%以上確保することにより、量産性を高めた、幅広で長尺の銅張り積層基板として得ることができる。

【0017】

この発明において、ポリイミドフィルムとしては、好適には中心層としてビフェニルテトラカルボン酸成分およびパラフェニレンジアミンを含む高耐熱性のポリイミド層を有し、柔軟性化学構造を有する表面層の表面を減圧放電処理によりエッチングして処理面に網目構造の凸部を有する凹凸形状を形成せしめた多層ポリイミドフィルムが挙げられる。

あるいは、ポリイミドフィルムとして、ビフェニルテトラカルボン酸成分およびパラフェニレンジアミンを含む単一層ポリイミドフィルム、あるいは高耐熱性ポリイミドを与えるビフェニルテトラカルボン酸成分を含むポリアミック酸成分と主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層を与えるポリアミック酸成分との混合物から得られるブロック共重合ポリイミドあるいはブレンドポリイミドからなる単一層のポリイミドフィルムの表面を減圧放電処理によりエッチングして処理面の接着性を改良したものが挙げられる。

この明細書において、高耐熱性のポリイミドとは、ガラス転位温度（ T_g ）が300℃以上であるか、300℃未満の温度ではガラス転位温度が確認できないものをいう。

【0018】

前記の多層ポリイミドフィルムとしては、好適には多層押出ポリイミドフィルムおよび塗布法多層ポリイミドフィルムが挙げられる。

多層ポリイミドフィルムは、好適にはビフェニルテトラカルボン酸成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液と主鎖中に屈曲性結合を有する芳香族ポリイミドの前駆体溶液とを多層押出法によって押出して、あるいは高耐熱性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液の流延乾燥フィルムである自己支持性フィルムに主鎖中に屈曲性結合を有する芳香族ポリイミドの前駆体溶液を塗布・乾燥した後、得られた積層物を80～200℃の範囲内の温度で乾燥し、次いで熱300℃以上の温度、好ましくは300～550℃の範囲内の温度での熱処理段階を含む熱処理に付すことにより得ることができる。

【0019】

特に、高耐熱性のポリイミドとして、10モル%以上、特に15モル%以上の3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分と5モル%以上、特に15モル%以上のp-フェニレンジアミン成分とから、重合およびイミド化によって得られるポリイミドであることが、耐熱性、機械的強度、寸法安定性の点から好ましい。他の残部の（もし2種類のテトラカルボン酸二無水物および／またはジアミンを使用する場合）芳香族テトラカルボン酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物が、また芳香族ジアミンとしては4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが好ましい。また、高耐熱性のポリイミドとして、芳香族テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物と、芳香族ジアミンとしては4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとp-フェニレンジアミンとを4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとp-フェニレンジアミンとの割合（モル比）が90/10～10/90の割合で共重合して得られるポリイミドが好ましい。

【0020】

上記の有機極性溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタムのアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスホルアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン、ピリ

ジン、エチレングリコール等を挙げることができる。

【0021】

前記の芳香族テトラカルボン酸二無水物の一部を他の芳香族テトラカルボン酸二無水物で置き換えるてもよい。このような芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル等を挙げることができる。

【0022】

前記の芳香族ジアミンの一部を他の芳香族ジアミンで置き換えるてもよい。このような芳香族ジアミンとしては、例えば、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系ジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン等のビス(アミノフェノキシ)ベンゼン系ジアミン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル等のビス(アミノフェノキシ)ビフェニル系ジアミン、等を挙げることができる。

【0023】

多層ポリイミドフィルムの厚さは、7～100 μm 、特に7～50 μm が好ましい。また、主鎖中に屈曲性結合を含む芳香族ポリイミド層の厚さ(単層)は0.1～10 μm 、特に0.2～5 μm であり、残部が高耐熱性のポリイミド層であることが好ましい。

【0024】

前記の高耐熱性のポリイミドの層を中心層として有し、表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層であるポリイミドフィルムの該柔軟性ポリイミド層に減圧放電処理によりエッチングすることによって、処理面に網目構造の凸部を有する凹凸形状を形成することができる。

前記の減圧放電処理で使用するガスとしては、He、Ne、Ar、Kr、Xe

、 N_2 、 CF_4 、 O_2 などの単体あるいは混合ガスが挙げられる。なかでもArは安価でフィルム表面の処理効果が良好であり好ましい。圧力は0.3～50 Pa、特に6～27 Paが好適である。温度は通常室温でよく、必要であれば-20～20℃前後で冷却してもよい。

前記の減圧放電処理が好適であり、常圧プラズマ放電処理やコロナ放電処理によつては、目的とする剥離強度の大きい金属薄膜付きポリイミドフィルムを得ることが困難である。

【0025】

前記の方法において、ビフェニルテトラカルボン酸成分を含む高耐熱性のポリイミド層を中心層として有し表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層であるポリイミドフィルムの該柔軟性ポリイミド層表面を減圧放電処理によりエッチングして処理面に網目構造の凸部を有する凹凸形状を形成せしめた後連続して、あるいは減圧放電処理後一旦大気中に置いた後プラズマスクリーニング処理によって清浄化した後、蒸着法によって金属薄膜を形成してもよい。

前記の放電処理ポリイミドフィルムは、処理面が網目構造の凸部を有する凹凸形状を形成せしめたもので、好適には凹凸（粗さRa：平均粗さ）が0.03～0.1 μm 、特に0.04～0.08 μm の網目の構造となっていることが好ましい。

【0026】

また、前記の単一層ポリイミドフィルムは、減圧放電処理によりエッチングすることによって、接着性を改良することができる。

前記の減圧放電処理で使用するガスとしては、He、Ne、Ar、Kr、Xe、 N_2 、 CF_4 、 O_2 などの単体あるいは混合ガスが挙げられる。なかでもArは安価でフィルム表面の処理効果が良好であり好ましい。圧力は0.3～50 Pa、特に6～27 Paが好適である。温度は通常室温でよく、必要であれば-20～20℃前後で冷却してもよい。

【0027】

この発明においては、前記の方法によってポリイミドフィルムを表面処理した後、処理薄膜成膜法を用いて薄膜を形成した540 mm幅以上のポリイミドフィ

ルムに電気めっきすることによって、幅広の銅張り積層基板を得ることが必要である。

前記の表面処理ポリイミドフィルムには、好適には少なくとも2層の金属薄膜、特に下地金属蒸着層と、その上の銅蒸着層からなる2層の金属蒸着層が積層される。

また、前記の少なくとも2層の金属薄膜として、上記の2層の金属蒸着層に金属めっき層として電解めっき、または無電解めっきおよび電解めっきを設けた金属層が積層される。

【0028】

前記の金属薄膜を形成する方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング、スパッタリング法などを挙げることができる。真空蒸着法において、真空度が、 $10^{-5} \sim 1$ Pa 程度であり、蒸着速度が $5 \sim 500$ nm/秒程度であることが好ましい。スパッタリング法において、特にDCマグネットスパッタリング法が好適であり、その際の真空度が 13 Pa 以下、特に $0.1 \sim 1$ Pa 程度であり、その層の形成速度が $0.05 \sim 50$ nm/秒程度であることが好ましい。得られる金属蒸着膜の厚みは、下地金属層の厚みが $1 \sim 15$ nm であることが好ましく、下地金属と表面金属層を合わせた全体として 10 nm 以上、 $1 \mu\text{m}$ 以下であり、そのなかでも $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この上に好適には金属めっきにより肉厚の膜を形成することが好ましい。その厚みは、約 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。

【0029】

金属薄膜の材質としては、種々の組み合わせが可能である。金属蒸着膜として下地金属と表面蒸着金属層を有する2層以上の構造としてもよい。下地金属としては、クロム、チタン、パラジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、鉄、ニッケル-銅合金、ニッケル-金合金、ニッケル-モリブデン合金、ニッケル-クロム合金等が挙げられる。下地金属は金属膜状であってもよく核粒子が付着した状態であってもよい。表面層（あるいは中間層）としては銅が挙げられる。蒸着層上に設ける金属めっき層の材質としては、銅、銅合金、銀等、特に銅が好適である。

【0030】

真空プラズマ放電処理したポリイミドフィルムの片面に、下地金属を形成し、その上に中間層として銅の蒸着層を形成した後、銅の無電解めっき層を形成し（無電解めっき層を形成することは発生したピンホールをつぶすのに有効である。）、あるいは、金属蒸着層の厚みを大きくして、例えば $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ として銅などの無電解金属めっき層を省略し、表面層として電気銅めっき層を形成してもよい。

【0031】

また、表面処理ポリイミドフィルムにレーザー加工、機械加工あるいは湿式法によって穴あけ加工した後、2層の金属蒸着層または2層の金属蒸着層および金属めっき層を形成してもよい。

また、銅張り積層基板は、主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層を両面に有するポリイミドフィルムの片面に2層の金属薄膜を形成し、他の面に熱伝導性を改良するために金属（例えば前記の金属）を使用して金属蒸着層あるいはセラミック蒸着層を形成したものであってもよい。

【0032】

前記の電気銅めっきは、好適には前記の金属蒸着層を有する長尺のポリイミドフィルムを送りロールおよび巻き取りロールと各槽内に配置されてフィルムを地面に垂直に（従って縦に）維持しながら電気めっき液中を搬送し、さらに電気銅めっき中のフィルムの揺らぎを防ぐ支持体を成形面の反対側に設置し、銅めっき膜の製膜条件を最適化して少なくとも片面を銅めっきする為に脱脂槽、酸洗浄槽、複数の銅めっき槽、水洗槽、乾燥工程、巻き取りロールを経て、長尺の銅張り積層フィルムを巻取ることによって、厚さ $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の電気銅めっき層を形成して、この発明の銅張り積層基板を得ることができる。

【0033】

前記の電気銅めっきにおいて、例えば、硫酸銅 $50 \sim 200 \text{ g/l}$ 、硫酸 $100 \sim 250 \text{ g/l}$ および光沢剤少量、温度 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ 、電流密度 $0.1 \sim 1.0 \text{ A (アンペア) / dm}^2$ 、空気攪拌、搬送速度 $0.1 \sim 2 \text{ m/分}$ 、適量の塩素および光沢剤を添加、陰極が銅の条件であることが好ましい。

【0 0 3 4】

この発明の銅張り積層基板は、上記の方法によって好適に得ることができ、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に直径 $15\mu\text{m}$ 以上の異常突起数が $0\sim 200$ 個/ mm^2 であり、幅方向で膜厚分布 $\pm 10\%$ 以内の領域が全幅の 80% 以上の電気銅めつき層を有する。前記の異常突起数が前記の上限より多いと銅張り基板へのレジスト塗工厚を薄くすることが困難となる。また、幅方向で膜厚分布 $\pm 10\%$ 以内の領域が全幅の 80% より少ないと生産性の効果が低減する。

【0 0 3 5】

特にポリイミドフィルムとして多層ポリイミドフィルムを使用することによって、初期剥離強度が $1\text{kgf}/\text{cm}$ 以上、 150°C で 24 時間加熱後の剥離強度が $0.6\text{kgf}/\text{cm}$ 以上である銅張り積層基板を得ることができる、また初期剥離強度および 150°C 加熱後の剥離強度が前記の範囲内であると、IC パッケージ内部回路に成形するまでの加工工程での不具合の発生を大幅に低減することができ好ましい。

【0 0 3 6】

この発明の銅張り積層基板は、加工工程における生産性が高く、微細加工が可能でありフレキシブル印刷回路基板、TAB テープ等に好適に使用することができる。

【0 0 3 7】**【実施例】**

以下にこの発明の実施例を示す。以下の各例において、各例の測定は以下に示す試験方法によって行った。

フィルム表面状態：SEM により 50000 倍にて観察し、網目構造の有無を確認した。

【0 0 3 8】

剥離強度：初期強度は、銅めつき後 24 時間経過したサンプルを 10mm 幅に切り出し、 150°C で $24\sim 168$ 時間熱処理したサンプル、PCT 処理 (121°C 、 2 気圧、湿度 100% の雰囲気で $24\sim 168$ 時間) 処理したサンプルについて、JIS 6471 に準じ 90 度剥離強度 ($50\text{mm}/\text{分}$ の速度で剥離) を

測定した。

フィルム厚み：柔軟性ポリイミド層と高耐熱性ポリイミド層の厚みを、各々断面を光学顕微鏡により測定した。

【0039】

実施例 1

p-フェニレンジアミンと 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを溶媒中で反応させて得られた芳香族ポリアミック酸の溶液と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルと 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを溶媒中で反応させて得られた芳香族ポリアミック酸の溶液とから共押し出し流延製膜法によって製造した 3 層の芳香族ポリイミドフィルム [柔軟性ポリイミド層／高耐熱性ポリイミド層／柔軟性ポリイミド層の厚みが $3\ \mu\text{m}$ ／ $44\ \mu\text{m}$ ／ $3\ \mu\text{m}$ の厚み構成] について以下の条件で表面処理および金属薄膜形成を行った。

【0040】

処理 1：減圧プラズマ処理装置によるエッチング

減圧プラズマ処理装置内に 540 mm 幅の長尺のポリイミドフィルムを設置後、 0.1 Pa 以下に減圧後、 Ar ガスを導入し $\text{Ar} = 100\%$ 、圧力 $= 13.3\text{ Pa}$ 、パワー $= 11\text{ KW}$ (40 KHz) にて 1 m/分 の速度で処理

処理 2：フィルム表面クリーニング

スパッタリング装置に処理 1 のポリイミドフィルムを設置し、 $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下の真空中に排気後、 Ar を導入し、 0.67 Pa とした後、ポリイミドフィルムの接した電極に 13.56 MHz の高周波電力 1 kW で 1 m/分 の速度で処理

処理 3：薄膜形成

処理 2 に連続して、 Ar 0.67 Pa 雰囲気にて DC スパッタリングにより、 NiCr 薄膜を 3 nm 形成後、連続して Cu 薄膜を 300 nm 形成し、大気中に取り出した。

【0041】

その後、蒸着金属膜付きポリイミドフィルムを垂直に立て、めっき中のフィル

ムの揺らぎを防ぐ支持体を設置して、下記条件で脱脂槽、酸洗浄槽、複数の電気銅めっき槽、水洗槽、乾燥工程、巻き取りロールを経て、長尺の銅張り積層フィルムを巻取ることによって電解銅膜を形成し、 $8\mu\text{m}$ 厚の電気銅めっき層を有する銅張り積層基板を得た。

【0042】

硫酸銅濃度： 100 g/l

硫酸： 150 g/l

添加物：適量の塩素および光沢剤

めっき液温度： 23°C

電流密度： $1\text{ 槽目 }1\text{ A (アンペア) / dm}^2$ 、 $2\sim4\text{ 槽 }3\text{ A / dm}^2$

空気攪拌

搬送速度： 0.4 m/分

【0043】

得られた銅張り積層基板について、評価した。

物性評価方法

異常突起による問題を確認するため、銅張り積層基板上へ、液体レジストを塗工した、異常突起が原因となるレジストの塗工ムラやハジキの発生しない必要な厚さを測定した。評価は×がはじき、塗工ムラ有り、△がはじき無し、塗工ムラ無し、○がはじき、塗工ムラ無し、◎が良好（レジストパターン形成に問題無し）

使用したレジスト：クラリアント社のAZ8100DB5（23cp）

塗工方法：ロールコーター

プリベーク条件： 100°C 、120秒

【0044】

結果

1. 顕微鏡観察による異常突起個数（個/ mm^2 ）

5個の試料平均：12個

2. 初期剥離強度： 1.2 kgf/cm

3. 150°C 熱処理後の剥離強度

24時間熱処理後：0.7 kgf/cm

100時間熱処理後：0.4 kgf/cm

168時間熱処理後：0.4 kgf/cm

4. PCT処理後の剥離強度

24時間熱処理後：0.8 kgf/cm

100時間熱処理後：0.8 kgf/cm

5. 液体レジスト塗工結果

塗工厚 1 μ m：△

塗工厚 2 μ m：○

塗工厚 3 μ m：◎

塗工厚 4 μ m：◎

塗工厚 5 μ m：◎

【0045】

得られた銅張り積層基板について、銅膜厚分布を幅方向にフィルム幅 540 mm（給電部：30 mm）について測定し、設定膜厚 8 μ m \pm 10%以内の割合を求めた。有効幅は480 mmであった。結果を図3に示す。

測定法：微小抵抗式膜厚測定法

測定装置：フィッシャースコープ：MMS-PCB+4点抵抗式プローブ：RCU（フィッシャー社）

【0046】

比較例 1

電気銅めっきの際に、水平搬送によって8 μ m厚の電気銅めっき層を形成した。他は実施例1と同様に実施して、銅張り積層基板を得た。

この銅張り積層基板について評価した。

結果

1. 顕微鏡観察による異常突起個数（個/mm²）

5個の試料平均：240個

2. 3. 4. の各剥離強度は実施例1と同等であった。

5. 液体レジスト塗工結果

塗工厚 1 μm : ×

塗工厚 2 μm : ×

塗工厚 3 μm : △

塗工厚 4 μm : ○

塗工厚 5 μm : ○

【 0 0 4 7 】

実施例 2

銅めっき層の厚さを 2 μm となるように、搬送速度を 3. 2 m/分とした他は実施例 1 と同様に実施して、銅めっき層の厚さ 2 μm の銅張り積層基板を得た。

評価した結果を次に示す。

結果

1. 顕微鏡観察による異常突起個数 (個/ mm^2)

5 個の試料平均 : 3 2 個

2. 初期剥離強度 : 1. 1 k g f / c m

3. 1 5 0 °C 熱処理後の剥離強度

2 4 時間熱処理後 : 0. 6 k g f / c m

4. P C T 処理後の剥離強度

2 4 時間熱処理後 : 0. 7 k g f / c m

1 0 0 時間熱処理後 : 0. 7 k g f / c m

5. 液体レジスト塗工結果

塗工厚 1 μm : △

塗工厚 2 μm : ○

塗工厚 3 μm : ◎

塗工厚 4 μm : ◎

塗工厚 5 μm : ◎

【 0 0 4 8 】

比較例 2

電気銅めっきの際に、水平搬送によって電気銅めっき層を形成した他は実施例 2 と同様に実施して、銅張り積層基板を得た。

この銅張り積層基板について評価した。

結果

1. 顕微鏡観察による異常突起個数 (個/mm²)

5 個の試料平均：2 5 2 個

2. 3. 4.

各剥離強度は実施例 2 と同等であった。

5. 液体レジスト塗工結果

塗工厚 1 μ m：×

塗工厚 2 μ m：×

塗工厚 3 μ m：△

塗工厚 4 μ m：○

塗工厚 5 μ m：○

【0 0 4 9】

実施例 3

銅めっき層の厚さを 1 2 μ m となるように、搬送速度を 0. 3 m/分とした他は実施例 1 と同様に実施して、銅めっき層の厚さ 1 2 μ m の銅張り積層基板を得た。

評価した結果を次に示す。

結果

1. 顕微鏡観察による異常突起個数 (個/mm²)

5 個の試料平均：8 個

2. 初期剥離強度：1. 3 k g f / c m

3. 1 5 0 ℃熱処理後の剥離強度

2 4 時間熱処理後：0. 7 k g f / c m

1 0 0 時間熱処理後：0. 4 k g f / c m

1 6 8 時間熱処理後：0. 4 k g f / c m

4. P C T 処理後の剥離強度

2 4 時間熱処理後：0. 8 k g f / c m

1 0 0 時間熱処理後：0. 8 k g f / c m

5. 液体レジスト塗工結果

塗工厚 1 μm : Δ 塗工厚 2 μm : \bigcirc 塗工厚 3 μm : \odot 塗工厚 4 μm : \odot 塗工厚 5 μm : \odot

【0050】

比較例 3

電気銅めっきの際に、水平搬送によって電気銅めっき層を形成した他は実施例 3 と同様に実施して、銅張り積層基板を得た。

この銅張り積層基板について評価した。

結果

1. 顕微鏡観察による異常突起個数 (個/ mm^2)

5 個の試料平均 : 224 個

2. 3. 4. の各剥離強度は実施例 3 と同等であった。

5. 液体レジスト塗工結果

塗工厚 1 μm : \times 塗工厚 2 μm : \times 塗工厚 3 μm : \times 塗工厚 4 μm : \bigcirc 塗工厚 5 μm : \bigcirc

【0051】

【発明の効果】

この発明によれば、銅張り基板へのレジスト塗工厚を薄くすることが可能となり、より微細な配線パターンを与える幅広で長尺の銅張り基板を得ることができる。また、IC パッケージ内部回路に成形するまでの加工工程で不具合が発生することが少なく幅広で量産性の優れた長尺の銅張り積層基板を得るを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、実施例 1 の銅張り積層基板の表面を示す 1 0 0 倍の光学顕微鏡写真である。

【図 2】

図 2 は、比較例 1 のフィルムを横に配置して電気めっきした銅張り積層基板の表面を示す 1 0 0 倍の光学顕微鏡写真である。

【図 3】

図 3 は、実施例 1 で得られた銅張り積層基板について、フィルム幅 5 4 0 mm、設定膜厚 $8 \mu\text{m} \pm 10\%$ 以内の割合を求めた厚さ分布を示す。

【書類名】 図面

【図 1】

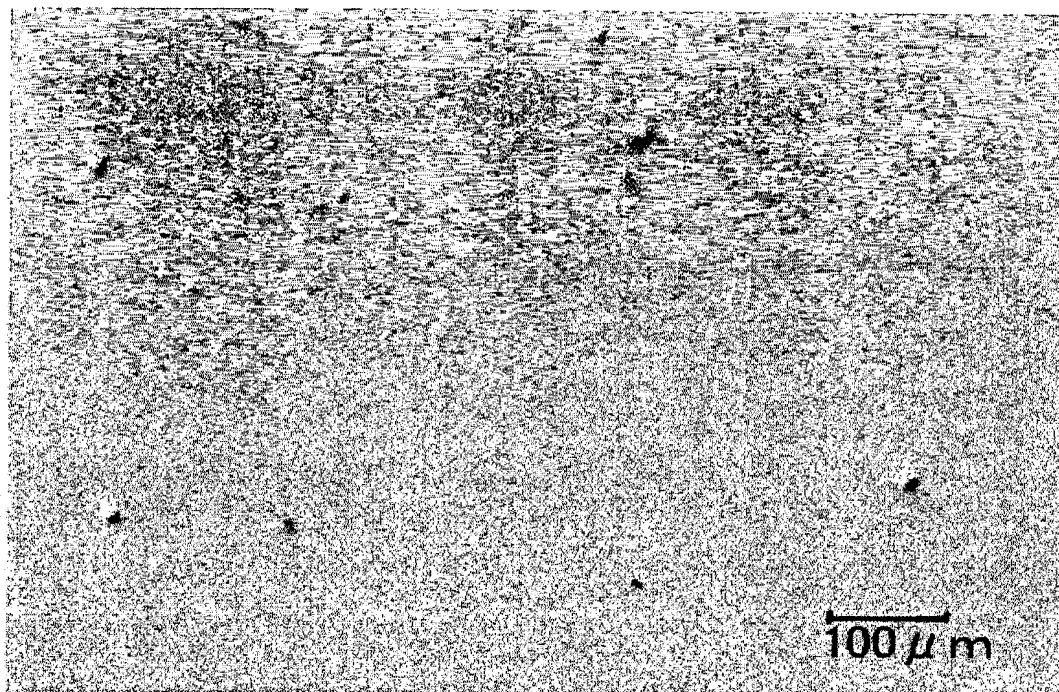


図 1 実施例

【図 2】

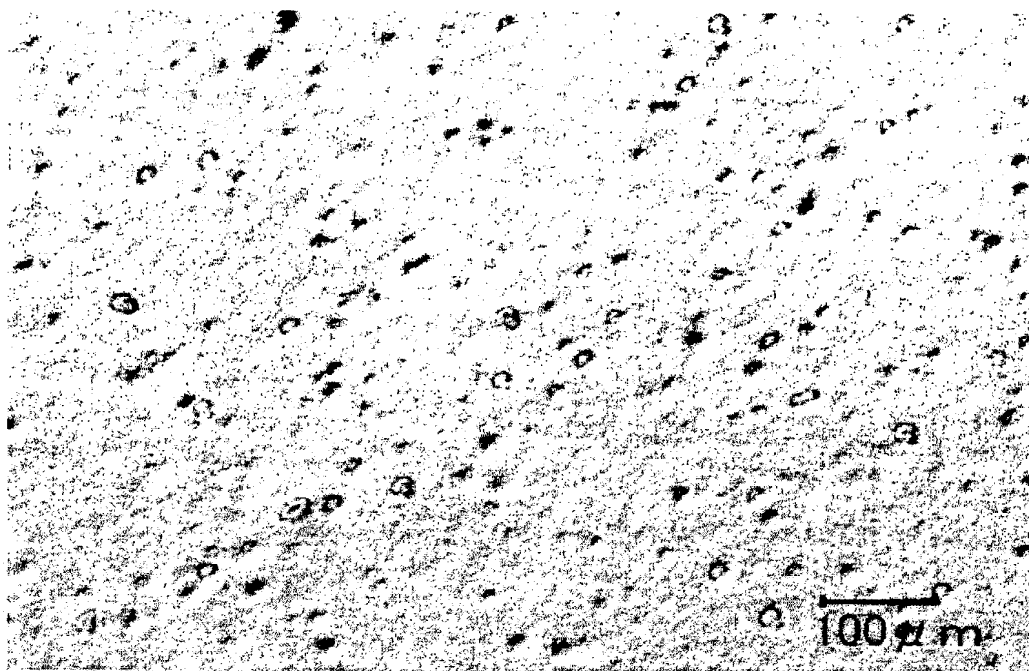
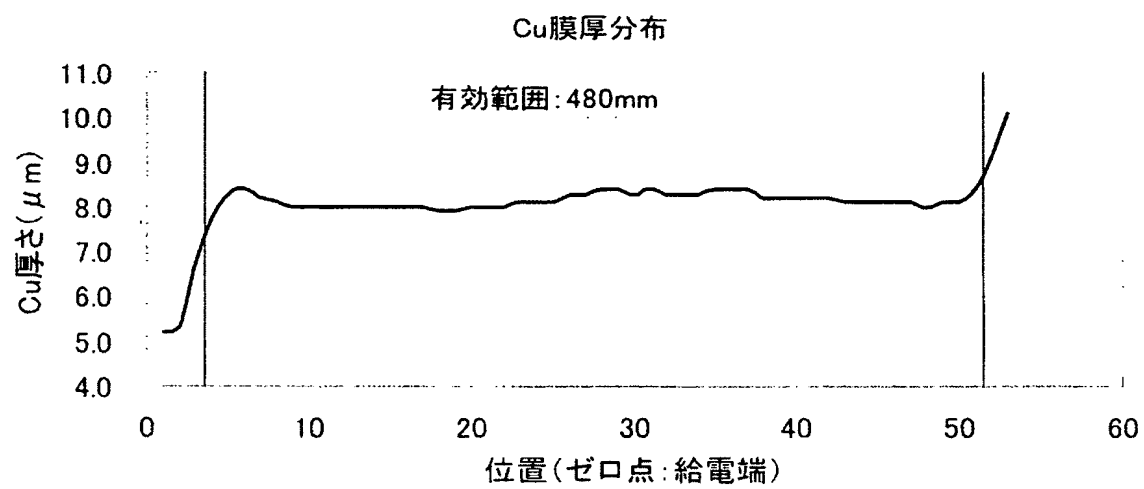


図 2 比較例

【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性接着剤等を全く使用することなく銅メッキ膜が形成されており、微細な配線パターンが可能で後加工工程で不具合が発生することの少ない銅張り積層基板を提供する。

【解決手段】 薄膜成膜法を用いて金属薄膜を形成した 5 4 0 mm 巾以上のポリイミドフィルムに、縦型に搬送するめっき法を用いてめっきを行うことで、めっき層の表面における直径 1 5 μ m 以上の異常突起数が 0 ~ 2 0 0 個 / mm² であり、巾方向での銅の膜厚分布 \pm 1 0 % 以内の領域が全巾の 8 0 % 以上の電気銅めっき層を有する銅張り積層基板。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 0 1 7 0 6
受付番号	5 0 3 0 1 2 3 2 8 5 5
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 5 年 7 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 7 月 25 日

特願 2 0 0 3 - 2 0 1 7 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2 0 0 1 年 1 月 4 日
住所変更
山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
宇部興産株式会社